

特開平7-276391

(43) 公開日 平成7年(1995)10月24日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 41/14		7639-4F		
C 0 8 L 53/00	L L X			
// (C 0 8 L 53/00				
91:00)				
B 2 9 K 19:00				
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全4頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-74560	(71) 出願人	000000550 オカモト株式会社 東京都文京区本郷3丁目27番12号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月13日	(72) 発明者	対馬 恭吾 茨城県竜ヶ崎市板橋町西山1番地 オカモ ト株式会社茨城工場内
		(72) 発明者	坂井 ひろみ 茨城県竜ヶ崎市板橋町西山1番地 オカモ ト株式会社茨城工場内
		(74) 代理人	弁理士 本間 崇

(54) 【発明の名称】 浸漬成形品及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 スチレン系エラストマーに関し、天然ゴムに近い柔らかさ、伸びを持つ原料エラストマーを配合、調整し、浸漬成形を行うことを目的とする。

【構成】 スチレン比が18～40%の範囲で分子量が4～15万の範囲である第一のSEBSポリマーと、スチレン比が18～40%の範囲で分子量が15～22万の範囲である第二のSEBSポリマーと、可塑剤のオイルとを具備して構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン比が18～40%の範囲で分子量が4～15万の範囲である第一のSEBSポリマーと、スチレン比が18～40%の範囲で分子量が15～22万の範囲である第二のSEBSポリマーと、可塑剤のオイルとからなることを特徴とする浸漬成形品。

【請求項2】 スチレン比が18～22%の範囲で分子量が4～12万の範囲である前記第一のSEBSポリマーと、スチレン比が35～40%の範囲で分子量が17～22万の範囲である前記第二のSEBSポリマーとからなる請求項1記載の浸漬成形品。

【請求項3】 パラフィン系オイルを前記可塑剤のオイルとする請求項1又は2記載の浸漬成形品。

【請求項4】 前記第一のSEBSポリマーと、前記第二のSEBSポリマーとのいずれか又は両方に可塑剤のオイルを添加して混合した後、有機系溶剤を加えて樹脂の溶解を行うことを特徴とする前記浸漬成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、異種類のスチレン系エラストマーを原料として製造される浸漬成形品及びその製造方法に関する。

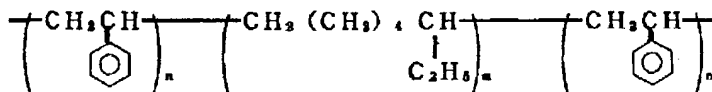
【0002】

【従来の技術】 一般的に浸漬成形に用いられる原料エラストマーとしては、天然ゴム、クロロプレンゴム等の合成ゴム、塩化ビニル、ポリウレタンなどを挙げることができる。とりわけコンドームのように鋭敏な触感を得るために薄さや柔軟さが求められる場合には、原料エラストマーとして天然ゴムが用いられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 天然ゴムは低モジュラス、高い伸び、そして十分な引っ張り強さを有している。しかし、それとともに耐老化性の悪さや、天然ゴム中に含まれるタンパク質に対するアレルギー反応などの短所も有し、これらは天然ゴムの構造および組成に起因している。また、天然物ゆえに樹齢、気象条件により組成等に微妙な影響を与えるため、一定の品質のラテックスが得られずピンホールや不均一な成膜不良を生じさせる原因となっていた。

* 40



【0012】 スチレン系エラストマーを原料とした場合において、スチレン比と分子量の大きさは成形品の硬さに大きく影響する。例えば、スチレン比が20%、分子量が5～15万のSEBSポリマーを原料とした場合、そこそこの強さは得られるが十分な柔らかさを得ることはできない。柔軟性を得るために可塑剤のオイルを添加

* 【0004】 また、他のエラストマーについては、天然ゴムに見られる上記問題点が存在しないものもあるが、いずれも天然ゴムの優れた触感、柔らかさ、伸びには及ばない。本発明の目的は、天然ゴムの欠点を克服し、かつ天然ゴムに近い柔らかさ、伸びを持つ原料エラストマーを配合、調整し、浸漬成形を行うことである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上述の目的は、前記特許請求の範囲に記載した手段にて達成される。

【0006】 すなわち、請求項1の発明は、スチレン比が18～40%の範囲で分子量が4～15万の範囲である第一のSEBSポリマーと、スチレン比が18～40%の範囲で分子量が15～22万の範囲である第二のSEBSポリマーと、可塑剤のオイルとからなる浸漬成形品である。

【0007】 また、請求項2の発明は、スチレン比が18～22%の範囲で分子量が4～12万の範囲である前記第一のSEBSポリマーと、スチレン比が35～40%の範囲で分子量が17～22万の範囲である前記第二のSEBSポリマーとからなる浸漬成形品である。

【0008】 また、請求項3の発明は、パラフィン系オイルを可塑剤のオイルとする浸漬成形品である。

【0009】 また、請求項4の発明は、前記第一のSEBSポリマーと、前記第二のSEBSポリマーとのいずれか又は両方に可塑剤のオイルを添加して混合した後、有機系溶剤を加えて樹脂の溶解を行う浸漬成形品の製造方法である。

【0010】

【作用】 本発明で用いる原料エラストマーのポリスチレン-ポリエチレン-ポリブチレン-ポリスチレン（本明細書において「SEBS」と称する）は、ハードセグメントをポリスチレンとし、ソフトセグメントを水素添加のポリブタジエンとしたポリマーである。SEBSポリマーは、反応活性な二重結合を構造中に有さないため、耐オゾン性及び耐酸化性に優れている。その一般的な化学構造式を示すと次のようになる。

【0011】

【化1】

しても十分な強度は得られない。

【0013】 また、スチレン比が35%、分子量が15～20万のSEBSポリマーを原料とした場合には、かなりの強さを得ることができるが非常に硬くなる。従って、可塑剤のオイルを大量に添加しなければならなくなるが、これでは成形性やブリードの問題が生じる。すな

わち、単一種類のスチレン系エラストマーを用いても、十分な柔らかさを持った成形品を得ることはできない。

【0014】本願発明では、分子量が4万～22万（分子量分布ではなく平均重合度）、スチレン比が18～40%の範囲である異種のSEBSポリマーを併用するので、強度と硬さという両方の特性のよい点を持った成形品を構成することができる。

【0015】

【実施例】異種のSEBSポリマーA、Bと可塑剤のオイルと有機系溶剤とから浸漬成形品を得るためには以下のようにすればよい。SEBSポリマーA、Bと可塑剤のパラフィン系オイルを有機系溶剤に溶解させる。陶磁器又はガラス、金属性の成形型をその溶液中に一回又は数回浸漬する。

【0016】引き上げた後、溶剤を除去してフィルムを形成する。このとき、高温での化学的架橋は必要ない。冷却後、反転離型して成形品を得る。天然ゴムラテックスではなく、化学合成された一定品質の固体を完全溶解し得られた配合溶液への浸漬のため、ピンホール等の成形性の問題は減少する。

【0017】表1に、具体的な配合の実施例を二つ示す。

【表1】

【表1】

組成	実施例①	②
ポリマーA（スチレン比20%）	60	40
ポリマーB（スチレン比35%）	26	39
可塑剤（パラフィン系オイル）	14	21
有機系溶剤（トルエン）	760	760

【0018】上記配合例①でコンドームを製造する方法について簡単に説明する。まず、SEBSポリマーBに

予めパラフィン系オイルを添加して合計40PHRとすると共に、SEBSポリマーA、Bをトルエンに加えて室温で数時間攪拌する。そして、150メッシュのスチレン製網で濾し真溶液とする。ガラス製コンドーム型をSEBSポリマーの溶液に毎分30cmの速度で浸漬する。

【0019】次に、ガラス性コンドーム型を引き上げ、約90°Cでおおよそ二分間加熱してトルエンを除去し、フィルムを形成する。室温に冷却後、反転離型すればコンドームを得ることができる。

【0020】上例では、可塑剤のオイルとしてパラフィン系オイルを用いたが、その他のオイル、例えばナフテン系オイルも使用可能と考えられる。しかし、ナフテン系オイルは熱安定性が悪く耐候性、長期間での耐老化性に問題があるためパラフィン系オイルを使用した方が望ましい。

【0021】また、有機系溶剤としてトルエンを用いたが、上記SEBSポリマーは、トルエンに限らず、シクロヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）等にも易溶であるから、これらの使用も可能である。ただ、衛生性の点からハロゲン系溶剤の使用は避けた方が無難であろう。

【0022】

【発明の効果】

①物性が向上する。表2に、本発明による異種のスチレン系エラストマーの混合による浸漬成形品の物性データを示す。表中、SEBSポリマーAのS/EB比は20/80であり、分子量は5～10万程度である。SEBSポリマーBのS/EB比は35/65であり、分子量は15～20万程度である。表2の最右欄はSEBSポリマーCのみ83PHR配合した例であるが、SEBSポリマーCのS/EB比は30/70であり、分子量は10～15万程度である。

【0023】

【表2】

	NR			実施例①	実施例②			特許C
ポリマー A		100	70	60	40	20		
ポリマー B			20	26	39	52	65	
ポリマー C								83
オイル			10	14	21	28	35	17
引張伸(%)	790	581	644	706	865	910	838	660
引張強さ (kgf/cm ²)	345	298	257	250	245	223	193	220
300 %M (kgf/cm ²)	19	43	23	20	17	16	10	23
耐 候 性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評 価	◎	○	○	◎	◎	○	○	○

【0024】表2に示すように、本発明による浸漬成形品は天然ゴムに比べて、伸び、300%Mとも劣らず、優れた物性を示していることが分かる。またスチレン比がポリマーAとBとの中間であるポリマーCにほぼ同量のオイルを添加しても実施例ほどの強度は得られず、単一のポリマーで十分な強度と柔軟性を持つ成形品を得るのは非常に困難であることが分かる。

【0025】②耐候性が向上する。約一ヶ月の耐候性試験でも本発明による浸漬成形品には、天然ゴムに見られるような物性の劣化、及び変色などの変化は生じなかった。本発明で用いたSEBSポリマーは、耐候性の面で天然ゴムよりも優れた原料エラストマーとなることが分かった。

【0026】③製造工程が簡易化する。さらに、本発明

では、天然ゴムに必要な加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤等の配合薬品を必要とせず、貯蔵に関しても非常に容易である。また、配合前後とも厳密な温度管理等は必要なく、ポットライフも存在しない。さらに架橋工程がないため、成形までの一連の工程時間が飛躍的に短縮化できる。

【0027】④耐老化性が向上する。表3に成形直後と3年間室温で暗所に保管した後の物性データを示す。天然ゴムは成形直後は高い物性を示すが、長期間保存するに従い経時変化により次第に劣化して行く。本発明による浸漬成形品は3年後においても物性の低下は見られず、耐老化性に優れていることが分かる。

【0028】

【表3】

	NR		実施例①	
	引張伸(%)	引張強さ (kgf/cm ²)	引張伸(%)	引張強さ (kgf/cm ²)
成形直後	800	350	700	250
3年後	780	250	700	250

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B29L 22:00

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

JP7-276391-A

(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)

(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)

(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent (1995-276391) Heisei
7-276391

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] (1995.10.24)

(54)[TITLE of the Invention] An immersion formed product and its
manufacturing method

(51)[IPC Int. Cl. 6]

B29C 41/14 7639-4F

C08L 53/00 LLX

/(C08L 53/00

91:00)

B29K 19:00

B29L 22:00

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

[NUMBER OF CLAIMS] 4

[FORM of APPLICATION] Electronic

[NUMBER OF PAGES] 4

(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application (1994-74560)
Heisei 6-74560

(22)[DATE OF FILING] (1994.4.13)

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

[ID CODE] 000000550

[NAME OR APPELLATION] Okamoto Industries, K.K.

[ADDRESS or DOMICILE]
(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION] Kyogo Tsushima

[ADDRESS or DOMICILE]
(72)[INVENTOR]

[NAME OR APPELLATION] Hiromi Sakai

[ADDRESS or DOMICILE]
(74)[AGENT]

[PATENT ATTORNEY]

[NAME OR APPELLATION] Takashi Homma

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

[PURPOSE] It is related with a styrene group elastomer, a raw material elastomer with the softness near a natural rubber and elongation is mixed and adjusted, and it aims at forming an immersion.

[CONSTITUTION] An oil of a plasticizer is provided comprising a 1st SEBS polymer whose molecular weight is in the range of 4-150,000 and a 2nd SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 40% and whose molecular weight is in the range of 15-220,000.

[CLAIMS]

[CLAIM 1] An immersion formed product comprising a 1st SEBS polymer which

is in the range of molecular weight 4-150,000 and a 2nd SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 40% and whose molecular weight is in the range of 15-220,000.

[CLAIM 2] Said 1st SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 22% and whose molecular weight is in the range of 4-120,000, said 2nd SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 35 to 40% and whose molecular weight is in the range of 17-220,000.

[CLAIM 3] The immersion formed product of Claim 1 or 2 which makes a paraffinic oil the oil of said plasticizer.

[CLAIM 4] The manufacturing method of said immersion formed product wherein, after adding the oil of a plasticizer to one or both of said 1st SEBS polymer and said 2nd SEBS polymer and mixing them, an organic-type solvent is added and a resin is dissolved.

[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]

[0001]

[INDUSTRIAL APPLICATION] This invention relates a heterogeneous kind of styrene group elastomer to the immersion formed product manufactured as a raw material, and its manufacturing method.

[0002]

[PRIOR ART] As a raw material elastomer generally used for immersion forming, synthetic rubbers, such as a natural rubber and a chloroprene rubber, a vinyl chloride, a polyurethane, etc. can be mentioned.

In order to obtain sharp tactile sense like a condom especially, when thinness and adaptability are called for, a natural rubber is used as a raw material elastomer.

[0003]

[PROBLEM to be solved by the Invention] A natural rubber is a low modulus

and high elongation, and it has sufficient tension strength.

However, also, it also has demerits, such as badness of an aging resistance, and an allergic reaction with respect to the protein contained in a natural rubber, and these originate in the structure of a natural rubber, and a composition.

Moreover, since it had delicate influence on a composition etc. by the natural product therefore the age of a tree, and the weather condition, it had become the cause of the latex of fixed quality not being obtained but producing a pinhole and un-uniform poor film-forming.

[0004] Moreover, about another elastomer, there are some in which the above-mentioned trouble looked at by the natural rubber does not exist.

However, all are less than the tactile sense in which the natural rubber was excellent, softness, and elongation.

Objective of the invention conquers the fault of a natural rubber, and a raw material elastomer with the softness near a natural rubber and elongation is mixed and adjusted, it is forming an immersion.

[0005]

[MEANS to solve the Problem] According to this invention, the above-mentioned objective is attained with the means as described in said claim.

[0006] Namely, the invention of Claim 1 is an immersion formed product which is made of

A 1st SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 40% and whose molecular weight is in the range of 4-150,000, a 2nd SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 40% and whose molecular weight is in the range of 15-220,000, and oil of a plasticizer.

[0007] Moreover, the invention of Claim 2 is the immersion formed product comprising

Said 1st SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 18 to 22% and whose molecular weight is in the range of 4-120,000, and said 2nd SEBS polymer whose styrene ratio is in the range of 35 to 40% and whose molecular weight is in the range of 17-220,000.

[0008] Moreover, invention of Claim 3 is an immersion formed product which makes a paraffinic oil the oil of a plasticizer.

[0009] Moreover, invention of Claim 4, after adding the oil of a plasticizer to one or both of said 1st SEBS polymer and said 2nd SEBS polymer and mixing to it, it is the manufacturing method of the immersion formed product which adds an organic-type solvent and dissolves a resin.

[0010]

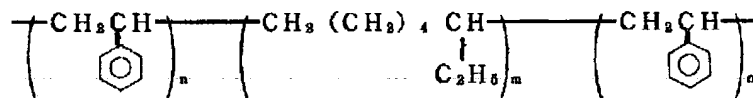
[OPERATION] The polystyrene-polyethylene * polybutylene-polystyrene (called "SEBS" in this specification) of the raw material elastomer used by this invention makes a hard segment a polystyrene, and is the polymer which made the soft segment the polybutadiene of hydrogen addition.

SEBS polymer, since it does not have a reaction active double bond in the structure, it is excellent in an ozone proof and oxidation resistance.

It is as follows when the general chemical structure is shown.

[0011]

[FORMULA 1]



[0012] When a styrene group elastomer is used as a raw material, the size of a styrene ratio and molecular weight influences the hardness of a formed product greatly.

For example, when a styrene ratio uses the SEBS polymer of molecular weight 5-150,000 as a raw material 20%, although the strength of there is obtained, it cannot obtain sufficient softness.

Sufficient strength is not obtained even if it adds the oil of a plasticizer, in order to acquire a softness.

[0013] Moreover, when a styrene ratio uses the SEBS polymer of molecular weight 15-200,000 as a raw material 35%, it becomes very hard although remarkable strength can be obtained.

Therefore, the oil of a plasticizer must be added in large quantities.

However, now, the problem of moldability or bleeding arises.

That is, even if it uses the styrene group elastomer of a single kind, a formed product with sufficient softness cannot be obtained.

[0014] In this invention, the different types of SEBS polymers whose molecular weights are in the range of 40,000-220,000 (not a molecular weight distribution but average degree of polymerization) and whose styrene ratios are in the range of 18 to 40% are used together.

Therefore, a formed product with a point of view with the sufficient property of both which are called strength and hardness can be comprised.

[0015]

[EXAMPLES] What is sufficient is just to perform it as follows, in order to obtain an immersion formed product from the different types of SEBS polymers A and B, the oil of a plasticizer, and an organic-type solvent.

The paraffinic oil of the SEBS polymers A and B and a plasticizer is dissolved in an organic-type solvent.

Immersion of a ceramic or glass or metal mold inside of a solution is carried out once or several-times.

[0016] A solvent is removed and a film is formed, after pulling up.

At this time, the chemical cross-linking in high temperature is unnecessary.

After cooling, the reversal release is carried out and a formed product is obtained.

The problem of moldability, such as a pinhole, reduces for the immersion to not a natural rubber latex but the blending solution by which full dissolution might be carried out in the solid of fixed quality which it chemo-synthesized.

[0017] Two Examples of concrete blending are shown to Table 1.

[TABLE 1]

【表 1】

組成	実施例①	②
ポリマーA (スチレン比20%)	60	40
ポリマーB (スチレン比35%)	26	39
可塑剤 (パラフィン系オイル)	14	21
有機系溶剤 (トルエン)	760	760

[Table 1]

Column1:

Composition

Polymer A (styrene ratio 20 %)

Polymer B (styrene ratio 35 %)

Plasticizer (paraffinic oil)

Organic-type solvent (toluene)

Column 2: Example (1)

[0018] The method to manufacture a condom in the above-mentioned example of blending (1) is demonstrated easily.

First, while adding a paraffinic oil beforehand to the SEBS polymer B and being referred to as a total of 40 PHR(s), the SEBS polymers A and B are added to toluene, and several-hours churning is carried out at room temperature.

And it considers as a filtration true solution with the stainless steel net of 150 meshes.

A glass-made condom type is immersed at the velocity of per minute 30 cm in the solution of a SEBS polymer.

[0019] Next, a vitreous condom type is pulled up, it heats between about halves at about 90 degrees C, and toluene is removed, a film is formed.

After cooling to room temperature, if the reversal release is carried out, a condom can be obtained.

[0020] In the upper example, the paraffinic oil was used as oil of a plasticizer. However, it is thought that other oil, for example, naphthene oil, is useable.

However, it is more desirable to use a paraffinic oil, since heat stability is bad and naphthene oil has a problem in a weather resistance and the aging resistance in a long period of time.

[0021] Moreover, toluene was used as an organic-type solvent.

However, since the above-mentioned SEBS polymer is easily soluble not only to toluene but a cyclohexane, benzene, chloroform, a dichloromethane, diethyl ether, tetrahydrofuran (THF), etc., it can also perform these use.

However, probably, it will be safer to avoid use of a halogen group solvent from the point of view of sanitation property.

[0022]

[ADVANTAGE of the Invention]

(1) A physical property improves.

To Table 2, the physical-property data of the immersion formed product by mixing of the different types of styrene group elastomer by this invention are shown.

The S/EB ratio of the SEBS polymer is 20/80 among a table.

Molecular weight is five to about 100,000.

The S/EB ratio of the SEBS polymer B is 35/65.

Molecular weight is 15 to about 200,000.

The rightmost column of Table 2 is the example in which only the SEBS polymer C carried out 83PHR blending.

However, the S/EB ratio of the SEBS polymer C is 30/70.

Molecular weight is ten to about 150,000.

[0023]

[TABLE 2]

	NR			実施例①	実施例②			例③C
ポリマー A		100	70	60	40	20		
ポリマー B			20	26	39	52	65	
ポリマー C								83
オイル			10	14	21	28	35	17
引張伸(%)	700	581	644	706	865	910	838	660
引張強さ (Kgf/cm ²)	345	288	257	250	245	223	193	220
300%M (Kgf/cm ²)	19	43	23	20	17	16	10	23
耐 候 性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
評 価	◎	○	○	◎	◎	○	○	○

[Table 2]

Top row: Example (1), Example (2)

Left column:

Polymer A

Polymer B

Polymer C

Oil

Tension growth (%)

Tensile strength (Kgf/c*quare meters)

300%M(Kgf/c*quare meters)

Weather resistance

Evaluation

[0024] As shown in Table 2, the immersion formed product by this invention is extended compared with a natural rubber, 300% M is not inferior in it, and it turns out that the physical property which was excellent is shown.

Moreover, it turns out that it is very difficult that the strength like an Example is not obtained even if it comes out and adds almost same amount oil to a certain polymer C, but a styrene ratio obtains the intermediate formed product with Polymers A and B which has sufficient strength and a sufficient softness by the single polymer.

[0025] (2) A weather resistance improves.

In the immersion formed product by this invention, the variation of deterioration of

a physical property which is looked at by the natural rubber, a color-change, etc. did not produce the examination of the weather resistance for about one month, either.

It turned out that the SEBS polymer used by this invention serves as a raw material elastomer which was much better than natural rubber in respect of weather resistance.

[0026] (3) Manufacturing process is simplified.

Furthermore, blending chemicals, such as an indispensable curing agent, a vulcanization accelerator, and anti-aging agent, are not needed for a natural rubber in this invention, but it is very easy also about storage.

Moreover, the temperature management with strict blending order etc. is unnecessary, and a pot life does not exist, either.

Since there is further no cross-linking process, the serial-process time to forming can shorten greatly.

[0027] (4) Aging resistance improves.

Physical-property data after storing it to a dark place at room temperature for three years immediately after forming to Table 3 are shown.

A physical property with a high natural rubber is shown immediately after forming. However, it deteriorates gradually by the variation in time course, and goes as it preserves for a long period of time.

As for the immersion formed product by this invention, it turns out that a decline of a physical property will not be seen three years after, but it is excellent in the aging resistance.

[0028]

[TABLE 3]

	N R		実 施 例 ①	
	引 張 伸 (%)	引 張 強 さ (Kgf/cm)	引 張 伸 (%)	引 張 強 さ (Kgf/cm)
成形直後	800	350	700	250
3年後	780	250	700	250

[Table 3]

JP7-276391-A

Example (1)

Tension growth (%)

Tensile strength (Kgf/c*²square meters)

Tension growth (%)

Tensile strength (Kgf/c*²square meters)

Immediately after forming

Three years after